

Film multicouche microporeux et procédé de productionDomaine de l'invention

5

L'invention concerne un procédé de production d'un film multicouche microporeux, imperméable aux liquides, mais perméable aux gaz et plus particulièrement à la vapeur d'eau.

10

L'invention concerne plus particulièrement, un procédé de production d'un film multicouche, microporeux, imperméable aux liquides, mais perméable à la vapeur d'eau par coextrusion de compositions thermoplastiques constituées 15 de mélanges de polymères et/ou de copolymères oléfiniques et éventuellement de charges particulières, chaque couche du film ayant une composition spécifique.

L'invention concerne également un film mince à structure 20 multicouche microporeux, imperméable aux liquides et perméable à la vapeur d'eau, ainsi que les produits laminés associant ledit film à au moins un tissu non tissé et les articles d'hygiène jetables, tels que couches pour enfants, pour adultes incontinents ou d'hygiène féminine, 25 mettant en œuvre le film microporeux et/ou le produit laminé.

Etat de l'art

30 Les films réalisés au moyen de polymères sont naturellement étanches aux liquides et à la vapeur d'eau : ils constituent une véritable barrière à ces matières.

Quand ces films barrières sont mis en œuvre comme 35 composants d'articles sanitaires jetables, tels que les couches pour enfants ou pour adultes incontinents, ou encore dans les articles d'hygiène féminine, ils peuvent provoquer des irritations de la peau, un inconfort

- 2 -

certain, l'humidité ne pouvant pas s'échapper de l'article quand il est en cours d'utilisation. C'est pourquoi, un effort de recherche approfondi s'est particulièrement développé dans le domaine des films destinés à la construction des couches pour enfants, pour adultes incontinents et des articles d'hygiène féminine, portant sur la respirabilité du film, sur son toucher textile, plus particulièrement quand il s'agit du film (arrière) externe.

10

Plusieurs procédés ont été développés pour produire des films polymères imperméables à l'eau mais perméables à la vapeur d'eau (perméabilité aux gaz) avec une vitesse de transmission élevée.

15

Ces procédés, pour la plupart, ont abouti à la production de films respirables (parce que perméables aux gaz), mettant en œuvre l'un ou l'autre des moyens permettant la création physique d'une microporosité dans lesdits films, 20 ou utilisant des polymères spécifiques, tels que des polymères hydrophiles, dont les structures de chaîne facilitent tout à la fois l'absorption de la vapeur d'eau et le transfert des gaz.

25 Quant à la microporosité des films produits selon les procédés connus, elle peut être réalisée par de nombreuses méthodes, incluant par exemple la microperforation mécanique.

30 Toutefois, la méthode la plus fréquemment mise en œuvre pour la fabrication de films microporeux, consiste, dans une première étape, à mettre en œuvre un mélange de polymères et de charges minérales qui est extrudé (ou extrudé soufflé) sous la forme d'un film précurseur, puis 35 dans une deuxième étape, à soumettre ce film précurseur à une opération d'étirage dans le sens longitudinal et/ou dans le sens transversal, à une température plus basse que

celle du point de fusion du mélange de polymères, pour créer une multiplicité de pores ou de micro-trous.

De tels pores (ou micro-trous) ont des diamètres suffisamment petits pour empêcher le passage des liquides, mais permettre le transfert de gaz (vapeur d'eau) à des vitesses de transmission allant de la plus modérée, jusqu'à très élevée.

10 Le domaine des propriétés affichées par les systèmes basés sur les polyoléfines indique que procédés et matières premières jouent un rôle critique dans la détermination du profil des propriétés finales : les micrographies par microscope électronique permettent d'illustrer par exemple 15 les différences dans la forme des pores des films étirés uniaxialement ou biaxialement.

Le test consistant à déterminer la vitesse de transmission de la vapeur d'eau est un moyen pour mesurer la 20 respirabilité du film, c'est-à-dire la masse ou le volume de gaz transféré à travers l'épaisseur, pour une unité de surface et par unité de temps, dans des conditions environnementales bien définies.

25 De plus, les films perméables aux gaz (respirables) et imperméables aux liquides, peuvent avoir une structure monocouche ou plus récemment multicoche. Les films à structure multicoche sont bien connus dans le domaine de l'emballage alimentaire comportant une barrière à oxygène. 30 Ces films à structure multicoche sont destinés à combiner différentes familles de polymères incompatibles entre elles, qui, dès lors, nécessitent pour leur assemblage en un film, la présence de polymères à fonctionnalité, ayant un caractère polaire. Ces films à structure multicoche 35 peuvent être réalisés soit par un procédé consistant en une coextrusion (directe ou simultanée) de toutes les couches, suivie de leur étirage, soit par un procédé d'assemblage par laminage de plusieurs couches.

- 4 -

(préalablement extrudées ou étirées), soit encore par un procédé d'extrusion couchage sur une couche déjà existante, telle qu'un tissu non tissé, suivi d'un étirage.

5

Des exemples de tels films à structure multicoche, respirables, mais étanches aux liquides, ont été décrits dans de nombreux documents.

10 Le brevet US 5,164,258 décrit un film à structure multicoche perméable à la vapeur d'eau qui comporte des couches externes réalisées en un matériau polymère hydrophobe microporeux et une couche de cœur faite d'un matériau polymère hygroscopique, manifestant, quand il est 15 sec, une capacité très importante de barrière à l'oxygène, mais perdant cette propriété quand il est humide. Ce film à structure multicoche comporte également des couches adhésives disposées entre les couches externes et la couche de cœur. Ce brevet précise que la vitesse de 20 transmission de la vapeur d'eau pour les couches externes doit être d'environ 500 g/m²/24h, pour pouvoir évacuer l'humidité résultant du traitement de stérilisation. Ainsi, le film à structure multicoche est spécifiquement adapté à l'application à l'emballage (nécessitant une 25 barrière à oxygène) et ne peut être mis en œuvre, dans le domaine des applications sanitaires ou d'hygiène.

Le brevet US 4,828,556 décrit une structure multicoche consistant en un film respirable en matériaux polymères, 30 formant barrière aux liquides, disposé entre deux couches de tissus non tissés microporeux. Cette structure comprend une feuille poreuse, revêtue, par couchage, d'un film d'alcool polyvinyle ou laminée avec un film d'alcool polyvinyle préalablement réalisé.

35

Aucune adhésivité supplémentaire n'est nécessaire, car le film d'alcool polyvinyle agit à la fois comme une

- 5 -

couche adhésive et comme une couche perméable à la vapeur d'eau.

Le brevet US 4,758,239 décrit également une structure multicouche respirable formant barrière aux liquides, qui comporte une première couche faite d'un tissu non tissé poreux et d'une seconde couche liée à l'une des faces de la première couche. Cette seconde couche est formée par un film continu, réalisé par couchage au moyen d'un matériau polymère hydrosoluble : ce film n'est pas microporeux en ce sens qu'il ne comporte pas substantiellement de pores, mais il peut être traversé, dans son épaisseur, par les molécules d'eau qui sont solubles dans la matière du film, et qui sont transférées d'une surface à l'autre dudit film.

A la place d'un film réalisé par couchage, le film continu peut être un film préalablement formé, réalisé au moyen d'un matériau polymère hydrosoluble, qui est laminé avec la première couche de ladite structure, faite d'un tissu non tissé poreux. Dans une réalisation préférée, le matériau polymère hydrosoluble est un alcool polyvinyle.

Ces diverses structures multicouches sont réalisées au moyen de familles de polymères différents dans les différentes couches : les alcools polyvinyle sont connus pour être plus difficiles à transformer que les polyoléfines.

30

La demande internationale de brevet n° WO97/04955 décrit une méthode pour réaliser un film respirable à structure multicouche symétrique. La structure de ce film respirable comporte plus particulièrement cinq couches, la première étant la couche centrale, deux autres étant les couches de peau et les deux dernières étant les couches d'adhésion entre les couches de peau et la couche centrale. Ces

- 6 -

diverses couches sont réalisées au moyen de deux familles différentes de polymères :

- la couche centrale est faite d'un mélange de 5 polyoléfines et de charges minérales,
- les couches de peau sont réalisées avec des matières polymères hydrophiles实质iellement libres de charges minérales, 10
- les couches intermédiaires d'adhésion sont composées d'un mélange des polymères (recyclés) provenant des couches constituant les peaux et le cœur du film respirable, pour permettre l'adhésion, entre elles, de 15 ces trois couches.

Tous ces procédés de fabrication de films à structure multicoche présentent des inconvénients (de réalisation) majeurs, dont certains sont mentionnés ci-après :

- tout d'abord, les polymères hydrophiles, voire hydrosolubles, mis en œuvre comme matière première pour la réalisation du film imperméable mais respirable, sont d'un coût économique très élevé, par comparaison 25 avec les polyoléfines qui sont simultanément mis en œuvre dans la structure dudit film ;
- de plus, ces structures multicoches symétriques ne sont pas particulièrement conçues pour permettre leur 30 assemblage ultérieur, car leur conception est essentiellement orientée sur la recherche d'une respirabilité maximum ;
- en outre, il est également connu que les procédés de 35 coextrusion pour la fabrication d'un film à structure multicoche sont techniquement critiques, de réglage difficile, en raison des écarts de viscosité existant

- 7 -

entre les différentes familles de polymères constituant les différentes couches ;

5 - enfin, les procédés de fabrication par coextrusion d'un film à structure multicoche sont difficiles à conduire quand, pour des raisons de productivité, ils doivent être conduits en marche rapide.

Objectifs de l'invention

10

Dès lors, l'invention poursuit un certain nombre d'objectifs, pour éliminer les inconvénients précités.

15 Tout au long de la description de l'objet de l'invention, la perméabilité du film aux gaz en général s'exprimera par la perméabilité dudit film à la vapeur d'eau.

20 Un premier objet de l'invention est de créer une méthode de fabrication d'un film à structure multicoche imperméable aux liquides et perméable à la vapeur d'eau, qui opère à des vitesses de production élevées et qui utilise des polyoléfines comme matières constitutives des diverses couches.

25 Un autre objet de l'invention est de créer ladite méthode de fabrication d'un film à structure multicoche, imperméable aux liquides mais perméable à la vapeur d'eau, à partir d'une coextrusion multicoche, d'une manière telle qu'existe une grande facilité d'adaptation de 30 l'architecture des diverses couches. Plus particulièrement, la création d'une architecture asymétrique des couches de la structure est dans l'optique de l'invention, afin d'incorporer, dans le film multicoche, des moyens d'adhésion pour l'assemblage 35 ultérieur dudit film avec d'autres structures, telles que du tissu non tissé par exemple.

Un autre objet de l'invention est :

- d'optimiser la méthode de fabrication par coextrusion du film à structure multicoche, imperméable aux liquides mais perméable à la vapeur d'eau, grâce à des compositions spécifiques des couches de peau, des viscosités de matériaux constitutifs des couches bien adaptées entre lesdites couches (pour des conditions de vitesse élevée et de température données), une excellente compatibilité entre les couches, et
- de réduire les risques d'amoncellement de matières polymères à la filière, diminuant ainsi la fréquence d'intervention pour son nettoyage.

Un autre objet de l'invention est d'éliminer toutes les matières volatiles présentes (humidité, air ou autres), dans les mélanges de matières premières, qui pourraient être libérées par chauffage, lors de l'extrusion, et qui pourraient perturber la formation contrôlée des pores des diverses couches du film microporeux.

Un autre objet de l'invention est d'optimiser la respirabilité du film à structure multicoche, c'est-à-dire la vitesse de transmission de la vapeur d'eau pour la structure finale, tout en maintenant l'imperméabilité du film aux liquides.

Un autre objet de l'invention est de réaliser, selon ladite méthode, un film mince à structure multicoche, imperméable aux liquides et perméable à la vapeur d'eau, résistant cependant suffisamment à la déchirure, qui puisse être utilisé comme film arrière des couches pour enfants, pour adultes incontinents et des articles d'hygiène féminine, assemblé par laminage à un tissu non tissé, le produit laminé en résultant étant mis en œuvre dans les articles précités.

Sommaire de l'invention

L'invention concerne une méthode de fabrication d'un film
5 polyoléfinique à structure multicoche, ayant simultanément les propriétés d'être perméable à la vapeur d'eau, et d'être imperméable aux liquides, cette méthode comprenant les étapes de :

10 - l'extrusion simultanément, à partir d'une filière, d'au moins trois couches composées de matériaux polymères thermoplastiques, formant un film précurseur ayant au minimum la structure suivante : "A", "B", "C", ou "A", "B", "A", ou "C", "B", "C", où "A" est une couche de peau, "B" est une couche centrale et "C" est une couche 15 de peau/d'adhésion ;

15 - l'étirage du film précurseur à multicoches coextrudées pour former le film multicoche perméable à la vapeur d'eau mais imperméable aux liquides,

20 où :

25 - la couche de peau "A" contient au moins un copolymère polyoléfinique thermoplastique et/ou un polymère polyoléfinique greffé, ayant un module E inférieur à 50 mPa (norme ASTM n° 882 - film de 15 microns par coulée - cast film) une mesure de fluidité par "Melt Flow Index" (MFI norme ASTM D1238 2,16 kg, 190°C pour les polyéthylènes et 230°C pour les polypropylènes), comprise entre 1,5 et 10 g/10 min et une vitesse de 30 transmission de la vapeur d'eau d'au moins 100 g/m²/24h à 38°C et 90 % d'humidité relative ;

35 - la couche centrale "B" contient au moins un homopolymère et/ou un copolymère polyoléfinique thermoplastique, au moins une charge particulaire et éventuellement un ou plusieurs élastomères ;

- 10 -

5 - la couche de peau/d'adhésion "C" contient au moins un agent liant d'adhésion et/ou un homopolymère et/ou copolymère polyoléfinique thermoplastique et au moins une charge particulaire.

10 L'invention concerne également un film mince à structure multicoche, perméable à la vapeur d'eau et imperméable aux liquides, utilisé aussi bien seul qu'assemblé par laminage avec un tissu non tissé, comme film arrière pour les articles sanitaires jetables, pour enfants, pour adultes incontinents et pour les articles d'hygiène féminine.

15 Description détaillée de l'invention

20 Selon l'invention, l'étape d'extrusion, au cours de laquelle est formé le film précurseur, comprend la coextrusion simultanée d'au moins trois couches "A", "B" et "C", dont les épaisseurs de chacune d'entre elles, qui s'expriment en pourcentage de l'épaisseur totale du film multicoche respirable, sont les suivantes :

25 . d'environ 5 % à environ 30 % d'épaisseur pour la couche "A",
. d'environ 40 % à environ 90 % d'épaisseur pour la couche "B",
. d'environ 5 % à environ 30 % d'épaisseur pour la couche "C".

30 Lesdites couches "A", "B" et "C" sont entièrement composées de matières polyoléfiniques.

35 Couche centrale "B"

La couche centrale "B", selon l'invention qui est rendue microporeuse par étirage, est formée d'au moins

un homopolymère et/ou un copolymère polyoléfinique et d'au moins une charge particulière, et éventuellement d'un ou de plusieurs élastomères à base de polyoléfine.

5 Ces homopolymères ou copolymères sont choisis dans le groupe comprenant les polyéthylènes homo et/ou copolymères, préférentiellement les polyéthylènes linéaires à basse densité et/ou des polypropylènes homo et/ou copolymères.

10 Quand des polymères d'éthylène homo ou copolymères sont utilisés, ils sont choisis parmi ceux ayant une densité comprise dans l'intervalle 0,915 à 0,965 (norme ASTM 1505), et préférentiellement dans l'intervalle de plus 15 basse densité de 0,915 à 0,935.

20 Quant aux polyéthylènes linéaires à basse densité, ils ont une densité comprise entre 0,890 et 0,940 et peuvent être choisis dans le groupe des copolymères d'éthylène et de comonomères alpha oléfiniques tels que ceux en C4 à C10, pouvant être obtenus par exemple par polymérisation catalytique en présence d'un catalyseur, tel qu'un méthallocène ou selon d'autres modes. Ces comonomères en C4 à C10 sont choisis, de préférence, 25 dans le groupe comprenant le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, le 4-méthylpentène-1, l'heptène-1, et l'octène-1.

30 Les polymères de propylène homo ou copolymères incluent des homopolymères de propylène, des copolymères de propylène avec de l'éthylène, des copolymères de propylène avec des comonomères alpha oléfiniques en C4 à C10. Pour les copolymères de propylène, un ou plusieurs comonomères alpha oléfiniques peuvent être 35 utilisés. Les copolymères de propylène alpha-oléfinique doivent avoir une teneur en alpha oléfine comprise entre 0,1 et 40 % en poids, et de préférence encore de 1 à 10 % en poids.

Lorsque des copolymères de polypropylène sont utilisés, ils sont préférentiellement choisis dans le groupe des copolymères d'éthylène-propylène.

5

Les polymères et/ou copolymères de la couche centrale "B" sont choisis de telle manière que l'indice de fluidité mesuré par la méthode de "Melt Flow Index" (MFI) soit compris entre 0,2 et 15 g/10 min, mesuré 10 selon les références d'une charge de 2,16 kg, d'une température de 190°C pour les polyéthylènes et 230°C pour les polypropylènes avec un orifice standard (norme ASTM D 1238).

15

Pour le procédé par coulée (cast process), l'indice de fluidité peut varier de 0,8 à 15 g/10 min, et pour le procédé de soufflage (blown process) de 0,2 à 10,0 g/10 min.

20

Toutefois, la couche centrale "B" est de préférence fabriquée à partir d'un polyéthylène linéaire à faible densité.

25

Tous ces polymères ou copolymères peuvent être formulés avec des agents glissants et des agents antibloquants, de même qu'avec des agents antioxydants et stabilisants.

30

La couche centrale "B" selon l'invention contient également au moins une charge particulière à raison de 30 à 80 % en poids et préférentiellement de 45 à 55 % en poids du cumul de ladite charge particulière et de la matière polymère.

35

Ces charges particulières connues dans l'état de la technique, peuvent provenir de tous matériaux organiques ou inorganiques ayant une faible affinité pour l'eau naturellement ou par un traitement approprié

- 13 -

et une rigidité par opposition à l'élasticité de la matière polymère.

5 Les charges particulaires organiques peuvent comprendre, par exemple, des polymères avec un haut point de fusion et/ou à haute viscosité et dont les particules ont une taille compatible avec l'étape d'étirage du procédé. De tels polymères sont, par exemple, des polyéthylènes, des polypropylènes, des 10 polyamides, des polyesters, des polyuréthanes à haute densité et de poids moléculaire extrêmement élevé.

15 Les charges particulaires inorganiques peuvent comprendre des sels de métaux, tels que du carbonate de baryum ; du carbonate de calcium ; du carbonate de magnésium ; du sulfate de magnésium ; du sulfate de baryum ; du sulfate de calcium, des hydroxydes de métaux, tels que l'hydroxyde d'aluminium ; l'hydroxyde de magnésium, des oxydes de métaux, tels que de l'oxyde 20 de calcium ; de l'oxyde de magnésium ; de l'oxyde de titane ; du dioxyde de titane et de l'oxyde de zinc, ou d'autres matériaux particulaires, tels que l'argile, du kaolin, du talc, de la silice, de la terre à diatomées, de la poudre de verre, de mica, d'aluminium et des 25 zéolites.

30 Les charges particulaires inorganiques sont préférentiellement choisies dans le groupe constitué par le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, la silice, l'alumine, le kaolin, et le talc.

35 Le carbonate de calcium est particulièrement préféré en raison de son coût économique, de sa blancheur, de son inertie et de sa disponibilité.

Les charges particulaires inorganiques (telles que le carbonate de calcium) peuvent être traitées en surface pour les rendre hydrophobes, et pour améliorer la

- 14 -

liaison de la charge avec le polymère. Un revêtement préféré est le stéarate de calcium qui est utilisé dans l'alimentation. Mais, d'autres revêtements sont possibles.

5

Bien que la quantité de charges particulaires introduite dans la couche centrale "B" ait été antérieurement mentionnée, il est souhaitable de préciser les raisons des limites en pour cent en 10 poids déjà évoquées.

En effet, la quantité de charges particulaires ajoutée aux polyoléfines dépend des propriétés souhaitées pour le film respirable, qui doit posséder entre autres une 15 bonne résistance à la déchirure, une vitesse de transmission de vapeur d'eau suffisante et une élasticité également suffisante. Cependant, il apparaît qu'un film ne peut pas être suffisamment respirable quand il est fabriqué avec une quantité de charges 20 inférieure à environ 30 % en poids de la composition polyoléfine-charges. Ainsi, la quantité minimum de 30 % en poids de charges est nécessaire pour assurer la 25 création d'une microporosité utile du film lors de l'étrage. De plus, il apparaît que les films ne peuvent pas être mis en œuvre avec une quantité de charges supérieure à environ 80 % en poids de la composition polyoléfine-charges car des quantités plus importantes de charges peuvent causer des problèmes 30 lors du mélange et provoquer des pertes significatives de respirabilité pour le film.

C'est pourquoi, la quantité de charges particulaires entrant dans la composition des couches selon l'invention est comprise entre environ 30 % et 80 % en 35 poids, par rapport au cumul de la matière polymère et de la charge.

Les diamètres moyens des charges particulaires mises en œuvre dans l'invention sont choisis entre 0,5 et 5 microns, et de préférence entre 0,8 et 2,2 microns pour la couche centrale "B", pour des films ayant une 5 épaisseur comprise entre 20 et 100 microns avant étirage.

10 Les matières polymères et les charges mises en œuvre dans cette invention peuvent être mélangées de différentes manières connues.

15 Selon l'invention, les élastomères mis en œuvre dans la couche centrale "B", sont choisis dans le groupe constitué par les caoutchoucs éthylène-propylène (EPR), caoutchoucs modifiés éthylène-propylène-diène (EPDM), styrène-butadiène-styrène (SBS), styrène-éthylène-butadiène-styrène (SEBS), caoutchoucs styrène-butadiène (SBR), styrène-isoprène-styrène (SIS), caoutchoucs butyle (BR), caoutchoucs nitrate-fuel (NBR), 20 caoutchoucs hydrogéné-nitrile-butyle et acétate polyvinyle ; ou utilisés conformément avec un mélange, (soit dans un réacteur ou par extrusion), de polyéthylène et/ou de propylène semi-cristallin avec au moins un autre élastomère, tel que par exemple du 25 polyéthylène/caoutchouc éthylène-propylène (PE/EPR), du polyéthylène/caoutchouc modifié éthylène-propylène-diène (PE/EPDM). Il est également possible que la fraction élastomérique soit partiellement ou complètement réticulée, ou appartienne au groupe des 30 polypropylènes (homopolymères) avec des blocs amorphes et semi-cristallins et des copolymères de propylène/éthylène ou alpha-oléfine avec des blocs amorphes et semi-cristallins.

35 Tous ces polymères ou copolymères peuvent être formulés par introduction de divers agents, tels que des agents glissants et antibloquants, des agents antioxydants et stabilisants.

Selon l'invention, comme la couche centrale "B" est la plus épaisse, et qu'elle n'est pas en contact avec les lèvres de la filière, elle peut être utilisée pour 5 recycler les déchets des matériaux multicouches récupérés dans le procédé, avant étirage ou après étirage, ou potentiellement après les étapes d'assemblage. La quantité de matériaux multicouches recyclés dans la couche centrale "B" peut varier de 0 à 10 30 % en poids, et est préférentiellement comprise entre 0 et 15 % en poids.

Couche de peau "A"

15 La couche de peau "A" microporeuse selon l'invention est formée d'au moins un copolymère polyoléfinique ayant un module E inférieur à 50 mPa (ASTM 882). Ce copolymère est choisi dans le groupe formé par les copolymères polaires à base d'éthylène et/ou les 20 polymères polyoléfiniques greffés.

25 De tels copolymères polaires et polymères polyoléfiniques greffés mettent en évidence des niveaux de cristallinité différents, de ceux des versions homopolymères : ils présentent des propriétés de transfert de la vapeur d'eau plus importantes et des propriétés de douceur au toucher améliorées pour la couche considérée "A".

30 La perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau de ladite couche "A" est mesurée par la vitesse de transmission de vapeur d'eau (exprimée en g/m²/24 heures à une température donnée et une humidité relative donnée, par exemple à 38°C et 90 % pour une épaisseur donnée).

35 Les propriétés de douceur au toucher sont mesurées (selon le test tactile ASTM D882) par un module E qui doit être inférieur à 50 mPa.

Le copolymère éthylénique polaire mis en œuvre dans la réalisation de la couche "A" est un copolymère composé d'éthylène et d'au moins un comonomère à caractère polaire choisi dans le groupe constitué par la famille des esters vinyliques, par la famille des acides et esters acryliques et méthacryliques. D'une manière préférentielle, le comonomère polaire peut être choisi dans le groupe constitué par l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et leurs esters tels que les acrylates ayant 4 à 8 atomes de carbone tels que l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate t-butyle, l'acrylate d'isobutyle et les méthacrylates ayant 4 à 8 atomes de carbone, tels que méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, méthacrylate de n-propyle, méthacrylate d'isopropyle, méthacrylate de n-butyle, méthacrylate de t-butyle et le méthacrylate d'isobutyle. Un ou plusieurs de ces comonomères peuvent être utilisés simultanément.

Les copolymères d'éthylène et d'au moins un comonomère polaire sont formés d'au plus 30 % en poids de comonomère. Une teneur en comonomère supérieure à 30 % en poids, copolymérisé avec de l'éthylène, engendre des problèmes d'odeur et d'adhésion.

Les copolymères d'éthylène et d'au moins un comonomère polaire doivent avoir un indice de fluidité compris dans l'intervalle de 1 à 10 g/10 min dans des conditions standard (MFI norme ASTM D 1238 - 2,16 kg - 190°C).

Les polymères polyoléfiniques greffés mis en œuvre dans la réalisation de la couche "A" peuvent être fabriqués par greffage chimique au moyen d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, d'anhydride maleïc et

- 18 -

d'acrylates et méthacrylates d'alkyle dans lesquels l'alkyle est une chaîne hydrocarbonée de C1 à C8.

5 L'indice de fluidité de tels polymères greffés se situe dans le même intervalle que les copolymères polaires mentionnés précédemment.

10 Tous ces polymères ou copolymères peuvent contenir des agents glissants et antibloquants aussi bien que des agents antioxydants et stabilisants.

Couche de peau/d'adhésion "C"

15 Selon l'invention, la couche de peau/d'adhésion "C" qui va devenir microporeuse lors de l'étirage, comprend au moins, un agent liant d'adhésion et/ou un homopolymère et/ou un copolymère polyoléfinique thermoplastique et au moins une charge particulaire.

20 Ces polymères polyoléfiniques sont choisis dans le groupe qui comprend des polyéthylènes, et de préférence des polyéthylènes linéaires à basse densité et/ou des polypropylènes et/ou des copolymères d'éthylène-propylène et d'éthylène et d'alpha oléfine.

25 Les composants polyoléfiniques homopolymères et/ou copolymères de la couche de peau "C" microporeuse sont des polyéthylènes linéaires à basse densité de densité comprise entre 0,880 et 0,940, des copolymères 30 d'éthylène et de comonomères alpha-oléfiniques, tels que ceux en C4 à C10 et/ou un polyéthylène de densité comprise entre 0,915 et 0,965, et de préférence entre 0,915 et 0,935 et/ou un polypropylène, et un copolymère de propylène et d'éthylène choisi de préférence dans un 35 groupe de copolymères bloc aléatoires.

L'évolution actuelle des marchés conduit à des exigences plus fonctionnelles pour de tels films

respirables, imperméables aux liquides, comprenant un revêtement doux au toucher et une capacité à être assemblés avec des tissus non tissés. Comme dans la plupart des cas, les films microporeux ont une capacité extensible modeste et une résistance assez faible à la déchirure, ils sont souvent combinés avec un substrat qui peut être par exemple un tissu non tissé, pour améliorer leur résistance mécanique.

10 Selon l'invention, l'agent adhésif/liant présent dans la couche de peau/d'adhésion "C" est choisi dans le groupe des copolymères d'éthylène et de comonomères polaires ou non polaires, des copolymères de propylène et de comonomères polaires ou non polaires et/ou des homopolymères ou copolymères (à base d'éthylène ou de propylène) greffés.

20 Les copolymères non polaires peuvent être choisis dans le groupe des élastomères, précédemment décrit pour la couche centrale "B". L'agent adhésif/liant est introduit dans la composition de ladite couche à raison de 2 à 20 % et de préférence de 5 à 15 % en poids.

25 Quant aux copolymères polaires ils peuvent être choisis dans le groupe précédemment décrit pour la couche de peau "A".

30 La couche de peau/d'adhésion "C" selon l'invention comprend de 30 à 80 % en poids et de préférence de 45 à 55 % en poids de charges particulières.

35 Ces diverses charges mentionnées antérieurement pour la couche "B" comprennent les charges organiques et minérales mais sont choisies de préférence dans le groupe des charges minérales comprenant le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, la silice, l'alumine, le kaolin, le talc et très préférentiellement le carbonate de calcium. Les diamètres moyens des charges

- 20 -

particulaires sont choisis entre 0,2 et 3 microns, et de préférence entre 0,8 et 1,5 microns pour la couche de peau/d'adhésion "C", afin de renvoyer la jauge mince à l'extrémité de ladite couche "C".

5

L'ajout de TiO_2 blanc (ou d'autres pigments) est possible dans n'importe quelle couche "A", "B" ou "C".

10 Tous ces polymères peuvent être formulés selon des méthodes connues pour une stabilisation thermique améliorée.

Procédé de coextrusion et méthode de fabrication du film respirable multicoche

15

Le film précurseur multicoche est extrudé dans une filière et est fixé sur le rouleau de refroidissement au moyen d'une boîte à vide et/ou d'une lame d'air. Le film précurseur multicoche est par la suite réchauffé et étiré entre au moins deux systèmes de rouleaux (primaire et secondaire) d'étirage. Une étape de stabilisation thermique est intégrée dans la chaîne de fabrication, afin de libérer les tensions créées dans le film lors de l'étape d'étirage.

25

Une étape d'impression ultérieure et une étape de gaufrage du film peuvent également exister dans le cadre de l'invention.

30

Procédé de coextrusion / film par coulée

Comme précédemment évoqué, le procédé consiste :

35

- à coextruder simultanément au moins un film précurseur à trois couches à partir d'une filière, alors que ledit film précurseur multicoche a, au minimum, la structure suivante : "A", "B", "C", ou "A", "B", "A", ou "C", "B", "C", "A" étant une couche

de peau, "B" une couche centrale et "C" une autre couche de peau liante,

5 - et à étirer par la suite ledit film précurseur multicoche coextrudé, pour former ainsi le film multicoche respirable, en créant des micro-porosités dans la couche centrale et dans les couches de peau, étant entendu que les diverses couches sont formulées pour permettre la création de la micro-porosité qui 10 permet le passage de vapeur d'eau mais qui empêche substantiellement le passage des liquides.

15 Des méthodes conventionnelles de fabrication de films multicoches ou de feuilles peuvent être facilement modifiées, pour permettre la mise en œuvre de l'invention. Ainsi, le film multicoche peut être réalisé en utilisant une chaîne de coextrusion pour un film mince par coulée (cast film), ou une chaîne de coextrusion pour un film soufflé (blown cast).

20 25 Quand il s'agit du procédé de coextrusion du film par coulée, la température de fusion de la matière polymère peut être réglée entre environ 200°C et 250°C, selon le réglage de l'extrudeuse et le réglage de la température de la filière.

30 Selon la présente invention, le film multicoche précurseur peut être coextrudé et fixé comme précédemment évoqué au rouleau de refroidissement au moyen d'une lame d'air et/ou une boîte à vide. Le film multicoche précurseur est rapidement refroidi. La température du film précurseur multicoche, en quittant le rouleau de refroidissement, est réglée entre 15°C et 60°C.

Procédé de coextrusion d'un film soufflé (blown cast)

Le film multicoche respirable peut également être fabriqué sur une chaîne de coextrusion de film soufflé.

5 Le polymère fondu est extrudé à travers une filière multicoche annulaire, puis soufflé en une bulle qui est refroidie par de l'air dirigé à travers un anneau d'air.

10 La température de fusion de la matière polymère peut être réglée entre 150°C et 240°C.

15 La hauteur de la chaîne de refroidissement (la chaîne de refroidissement correspond au changement de brume sèche résultant de la solidification du polymère fondu) est un paramètre important à contrôler. Cette hauteur de la chaîne de refroidissement est normalement réglée entre 10 et 80 cm de la surface de la filière.

20 Le rapport de soufflage correspondant au rapport entre le diamètre des bulles et le diamètre de la filière est un autre paramètre du procédé à contrôler : ce rapport de soufflage contrôle l'orientation de la direction croisée. Ce rapport de soufflage varie normalement d'environ 1,5 à 4,0.

25 La bulle est ensuite pliée pour former un film plat couché et enroulé sur un rouleau ou fendu et enroulé sous la forme de deux rouleaux séparés.

30 La vitesse de la chaîne est comprise entre 20 et 150 m/min pour un film précurseur de 100 à 20 microns.

35 Par la suite, le film précurseur est étiré, de manière similaire à l'étape décrite dans la technologie d'extrusion d'un film multicoche par coulée.

Amoncellement dans la filière

5 Lorsqu'un film monocouche comprenant des charges particulières est extrudé, le matériau de charge s'amoncelle sur les lèvres de la filière d'extrudeuse, et bloque le procédé d'extrusion.

10 En dépendance avec la température, la forme de la filière, l'ouverture de la filière, la longueur de la lèvre de la filière, et avec la composition à extruder formée de polymères et de charges particulières, l'amoncellement au niveau de la filière affecte les aspects du film et crée des lignes sillons réduisant la force du film. Pour des compositions polymères 15 comportant une quantité de charges très importante, l'amoncellement sur la filière de l'extrudeuse après quelques heures d'utilisation est tel que l'extrudeuse doit être arrêtée et les résidus amoncelés doivent être retirés mécaniquement des lèvres de l'extrudeuse. Un tel arrêt pour ce type de procédé est très coûteux et prend du temps. C'est pourquoi les films multicouches qui, lorsqu'ils sont extrudés, provoquent moins d'amoncellement sur les lèvres de la filière, sont particulièrement recherchés. Pour amoindrir ou éliminer 20 ce phénomène, il paraît souhaitable que la couche de peau ne comporte aucune charge particulaire et que les niveaux d'humidité et de matières volatiles dans les matières mises en œuvre soient bien contrôlés : car 25 lorsqu'existent simultanément une haute teneur en humidité et des matières volatiles dans le polymère fondu, le phénomène d'amoncellement sur la filière 30 s'accélère et devient très perturbant.

35 C'est pourquoi et comme antérieurement mentionné, l'un des objets de l'invention est de contrôler le niveau d'amoncellement de matière sur la filière en dégazant le polymère fondu entrant dans la formation de chaque

- 24 -

couche pour en éliminer l'humidité et les matières volatiles au cours de l'extrusion.

Un autre objet de l'invention est d'éliminer par 5 dégazage au cours de l'extrusion les matières volatiles et l'humidité présentes qui, sous l'effet de la chaleur peuvent être libérées et empêchent la capacité à contrôler la formation de trous donnant au film sa microporosité.

10 L'étape de dégazage doit être réalisée dans des conditions de vide inférieur à 200 millibars dans chacune des extrudeuses.

15 **Utilisation des matières recyclées**

Les découpes du bord résultant de la production du film respirable peuvent être recyclées dans la couche centrale. C'est pourquoi il est souhaitable de dégazer 20 ce matériau recyclé qui peut contenir de l'air inclus. Cette opération de dégazage est réalisée dans une extrudeuse dédiée au recyclage et munie d'un moyen de dégazage.

25 Les matières premières polymères et charges particulières peuvent être souhaitablement séchées, préalablement à l'extrusion, ainsi que les matières premières polymères contenant des charges hygroscopiques.

30 **Etirage**

Le film précurseur hautement chargé, lorsqu'il est étiré d'une manière contrôlée, produit un film 35 microporeux de jauge beaucoup plus mince, qui possède les propriétés souhaitées de respirabilité et d'imperméabilité aux liquides.

Selon l'invention, l'extrusion et lesdites étapes d'étirage sont réalisées, de telle sorte que le film microporeux multicoche obtenu ait une épaisseur d'au plus 40 microns et de préférence d'au plus 25 microns.

5

Avant d'être étiré, le film précurseur multicoche sortant du rouleau de refroidissement, est réchauffé jusqu'à la température adéquate pour l'étirage puis est étiré pour former un film multicoche respirable.

10

Le film multicoche précurseur coextrudé peut être étiré par n'importe quelle méthode conventionnelle, par exemple par un étirage monoaxial ou biaxial. De préférence, le film multicoche précurseur est étiré dans une direction, qui est celle de la machine (sens longitudinal).

20 L'étirage est réalisé entre au moins deux systèmes de rouleaux fonctionnant à des vitesses de rotation différentes, dans une unité standard d'étirage. Le film précurseur multicoche est étiré à une température comprise entre 20°C et 95°C, et le rapport d'étirage est compris entre 1:1,5 et 1:6.

25 L'étirage du film précurseur multicoche peut être réalisé en une ou plusieurs étapes, suivies d'une éventuelle étape de stabilisation thermique.

30 Comme déjà mentionné, les systèmes de rouleaux d'étirage opèrent à des vitesses de rotation différentes, afin d'obtenir, par exemple à partir d'un film précurseur de 80 microns, un film plus mince de par exemple 20 microns, correspondant à un rapport d'étirage monoaxial de 4:1, dépendant de la 35 relaxation ; le rapport de vitesse entre les systèmes de rouleaux est connu sous le nom de taux d'étirage : ce rapport de vitesse est mesuré entre les systèmes de rouleaux d'entrée et de sortie de la zone d'étirage. En

outre, plus la distance entre les deux systèmes de rouleaux est importante, plus la réduction de la largeur du film étiré est conséquente.

5 Enfin, après qu'il ait été étiré, le film respirable est thermiquement stabilisé par la libération des tensions en passant sur des systèmes de rouleaux chauffés. Les températures de stabilisation thermique (réglées par les températures des systèmes de rouleaux de stabilisation) sont comprises entre 30°C et 90°C pour le polyéthylène et 30°C et 120°C pour le polypropylène.

15 Le film respirable multicoche selon l'invention peut également subir une étape de gaufrage après l'étirage : ce gaufrage donne un toucher plus doux et réduit la brillance du film. Ce gaufrage a lieu entre deux rouleaux réglés à une température de 35°C à 100°C.

20 Utilisation du film

Le film respirable multicoche selon l'invention détient une vitesse de transmission de la vapeur d'eau d'au moins 500 g/m²/24 heures (à 38°C, 90 % d'humidité relative) et de préférence entre 2000 et 5000 g/m²/24 heures (à 38°C, 90 % d'humidité relative), sans perdre son imperméabilité aux liquides.

30 Le film respirable multicoche selon l'invention peut être utilisé dans la réalisation du film arrière (backsheets) d'une couche pour enfants, adultes incontinents et d'articles jetables d'hygiène ou bien assemblé avec un non tissé par laminage et utilisé en tant que produit laminé pour le film arrière d'une couche pour enfants, adultes incontinents et d'articles jetables d'hygiène.

Selon l'invention, le film multicoche respirable a une épaisseur inférieure à 40 microns et de préférence inférieure à 25 microns.

5 Exemple 1

Selon l'invention cet exemple concerne la réalisation d'un film multicoche microporeux à structure asymétrique, "A", "B", "C".

10 Le film est susceptible d'être utilisé comme film arrière (backsheet) dans des produits hygiéniques jetables. La couche "A" qui est constituée par un copolymère d'éthylène et de méthacrylate de méthyle, 15 offre un toucher doux, alors que la couche "C" en polypropylène permet le soudage/lamination thermique.

La couche centrale "B" (intermédiaire) contribue à la transmission de la vapeur d'eau.

20 Trois compositions polymères différentes, ont été préparées sous la forme de mélanges secs de granulés commercialisés et de granulés composites, alimentant trois extrudeuses, "A", "B", et "C" correspondant, dans 25 ce cas, aux trois couches différentes "A", "B", et "C". La composition polymère, présente dans chaque extrudeuse et donc dans chaque couche, est décrite dans le tableau I suivant.

Tableau I

Distribution de l'épaisseur	10 %	80 %	10 %
Formulation du polymère dans chaque couche	Couche "A"	Couche "B"	Couche "C"
Polymère 1	100 % "Lotryl 20MB08"	49 % "Dowlex 2035"	40 % "Daplen K-2033" (RAHECO-PP)
Polymère 2			10 % "Daploy HMS 110 F" (PP fortifié à haut point de fusion)
Charge		49 % CaCO ₃ "Filmlink 520"	50 % CaCO ₃ "Filmlink 400" (de ECC avec D.50. =2,0 microns)
Matière recyclée		2 % déchets, couche "A" : 10 %, couche "B" : 80 %, et couche "C" : 10 %	
Additif			1000 ppm d'antioxydant

5 Le réglage de l'épaisseur de chaque couche est mesuré au moyen d'un microscope. Pour ce faire, chaque couche a été colorée légèrement, et le film obtenu a été coupé après extrusion-étirage : l'épaisseur de chaque couche a été contrôlée et réglée par l'intermédiaire de mesures au microscope.

10 Les divers matériaux mis en œuvre dans la réalisation du film et cités dans le tableau I, sont décrits ci-après :

15 - le "Daplen K-2033" de Borealis est un copolymère hétérophase aléatoire (RAHECO). Les copolymères de polypropylènes hétérophases ont, en principe, une structure di-phase, comprenant une matrice et une phase élastomère. L'indice de fluidité était de 8,0 g/10 min (MFI norme ASTM D 1238 - 2,16 kg - 230°C) et le point

de fusion d'environ 140°C mesuré par calorimétrie différentielle à balayage ;

- le "Daploy HMS 110F" de Borealis est un polypropylène à haut point de fusion renforcé. C'est un polypropylène homopolymère à très longue ramification. Dans les mélanges avec ce type de polypropylène, sa présence augmente de manière significative la capacité de fusion du mélange, la capacité de recyclage et la compatibilité entre les diverses matières polymères. L'indice de fluidité est de 5,0 g/10 min (MFI norme ASTM D 1238 - 2,16 kg - 230°C) et le point de fusion d'environ 163°C ;
- le "Filmlink 520" de English China Clay (ECC) est une charge de carbonate de calcium (CaCO_3) broyé humide ayant un diamètre moyen D50 des particules de 2,0 microns. Elle possède une enveloppe hydrophobe de 1 % et un Elrepho (brillance ISO) de 90.
- le "Filmlink 400" de English China Clay (ECC) est une charge de carbonate de calcium broyé humide (CaCO_3) avec un diamètre moyen D50 des particules de 1,2 microns. Cette charge possède un revêtement hydrophobe de 1 % et un Elrepho (brillance ISO) de 90 ;
- le "Dowlex 2035" de Dow est un polyéthylène linéaire à basse densité à base d'octène ayant un indice de fluidité de 6,0 g/10 min (MFI norme ASTM D 1238 - 2,16 kg - 190°C) et une densité de 0,919;
- le "Lotryl 20 MB08" d'Atochem est un copolymère d'éthyle (méthacrylate) ayant un indice de fluidité de 8,0 g/10 min (MFI norme ASTM D 1238 - 2,16 kg - 190°C) avec une teneur en méthacrylate de méthyle de 20 %, formulé avec des agents glissants et antibloquants, afin de faciliter le procédé.

- 30 -

Dans la couche centrale "B" on ajoute 10 % de matière recyclée, provenant du film coextrudé, sous la forme de découpes de bord et/ou découpée sur les rouleaux finaux. La matière recyclée a été préalablement travaillée sur une 5 chaîne de regranulation où le film a été coupé et réextrudé à travers une extrudeuse de recyclage.

Les matières premières ont été formulées pour être stables à la chaleur selon les formulations de l'état de la 10 technique.

Le CaCO₃ a été prétrémiélangé dans la formulation LLDPE "Dowlex 2035" et dans le mélange PP de "Daplen K20333" et "Daploy HM 110F", sur une extrudeuse à double vis munie 15 d'orifices. Le composé a été séché à 80°C pendant environ 4 heures avant la production du film.

Le film précurseur à trois couches, a été coulé par coextrusion sur un rouleau de refroidissement et fixé par 20 une lame d'air et une boîte à vide. Cette dernière a été également utilisée pour évacuer la fumée des lèvres de la filière au moyen d'un appareil d'aspiration.

Les températures de l'extrudeuse ont été réglées entre 25 180°C et 230°C, la température de l'adaptateur et de la filière étant légèrement supérieure à 235°C. Une filière automatique a été utilisée pour un contrôle précis de la jauge. On parvient à une tolérance de l'épaisseur inférieure à $\pm 4\%$. La température de fusion a été mesurée 30 à environ 230°C.

Tous les polymères fondus issus des trois extrudeuses ont été fortement dégazés en réglant l'appareil de dégazage, sur chaque extrudeuse, à un niveau de vide inférieur à 200 35 millibars.

Le film précurseur multicoche d'une épaisseur de 80 microns a été produit à une vitesse de chaîne d'environ 25

m/min. Après avoir été étiré dans un rapport 4:1, le film atteignait une épaisseur de 20 microns et une respirabilité d'approximativement 2500 g/m²/24 heures (à 38°C avec une humidité relative de 90 %).

5

Tous les composés ont été facilement travaillés sur la chaîne d'extrusion. Aucun problème d'humidité n'a été constaté aussi bien dans le procédé que dans le film. Les bonnes conditions de dégazage sur les extrudeuses ont 10 permis d'éviter les amoncellements habituellement constatés sur la filière, pas même après 8 heures de fonctionnement continu.

En outre la couche de peau contenant la matière première 15 "Lotryl" a été placée de manière telle qu'elle soit en contact avec le rouleau de refroidissement, prévenant ainsi le dépôt de CaCO₃ sur le rouleau.

Les découpes de bord ont été extraites du procédé et 20 regranulées dans une extrudeuse à dégazage, opérant à un niveau de vide inférieur à 200 millibars. Les granulés recyclés ont été incorporés dans la couche centrale "B" dans un rapport en poids de 10 %.

25 Après la stabilisation thermique, un gaufrage a été appliqué sur le film par chauffage et compression du film sous haute pression dans un moyen de gaufrage approprié. Les rouleaux gaufrants avaient été gravés selon le modèle désiré.

30

Une impression a été effectuée en ligne après l'étape de gaufrage.

Le film a été refroidi en ligne et stocké en tant que 35 produit fini sous forme de rouleau.

Exemple 2

Cet exemple concerne la réalisation d'un film multicouche
 5 microporeux à structure symétrique "C", "B", "C" selon
 l'invention.

La composition polymère présente dans chaque extrudeuse
 est décrite dans le tableau II suivant.

10

Tableau II

Distribution de l'épaisseur	15 %	70 %	15%
Formulation du polymère dans chaque couche	Couche "C"	Couche "B"	Couche "C"
Polymère 1	50% RAHECO PP "Daplen K2033"	38 % LLDPE "Dow Elite 5200"	50% RAHECO PP "Daplen K2033"
Polymère 2		10% LDPE "Dow SC 7641"	
Charge	50% CaCO ₃ "Filmlink 400"	52% CaCO ₃ "Filmlink 520"	50% CaCO ₃ "Filmlink 400"

15 Les conditions du débit de l'extrudeuse, représentant la distribution de l'épaisseur des couches en %, ont été réglées à 15:70:15.

20 Les divers matériaux mis en œuvre dans la réalisation des couches et présentés dans le tableau II, sont détaillés ci-après :

25 - l'"Elite 5200" de Dow est un polyéthylène linéaire à basse densité à base d'octène, d'indice de fluidité de 4,0 g/10 min (MFI norme ASTM D 1238 - 2,16 kg - 190°C) et de densité 0,917.

- 33 -

- le "Dow SC 7641" de Dow est un LDPE (polyéthylène basse densité ramifié) d'indice de fluidité de 2,0 g/10 min (MFI norme ASTM D 1238 - 2,16 kg - 190°C) et de densité 0,924.

5

- le "Filmlink 400" de English China Clay (ECC) est une charge de carbonate de calcium (CaCO_3) broyé humide ayant un diamètre moyen D50 des particules de 1,2 microns. Elle possède une enveloppe hydrophobe de 1 % et un Elrepho (brillance ISO) de 90.

- le "Filmlink 520" de English China Clay (ECC) est une charge de carbonate de calcium (CaCO_3) broyé humide ayant un diamètre moyen D50 des particules de 2,0 microns. Elle possède une enveloppe hydrophobe de 1 % et un Elrepho (brillance ISO) de 90.

Dans les couches "C", les matériaux ont été introduits sous la forme de composés prêts à usage qui ont été réalisés dans une extrudeuse à double vis à dégazage, dans le but de réduire l'humidité contenue. Les composés ont été produits dans les mêmes conditions que pour l'exemple I.

25 Dans la couche centrale "B" le matériau polymère utilisé se composait d'un mélange sec comprenant : 70 % d'un composé comprenant 52 % de CaCO_3 , 38 % de "Dow Elite 5200" et 10 % de "Dow SC 7641".

30 Le film précurseur a été coulé sur un rouleau de refroidissement, comme dans l'exemple I. La température de fusion était d'environ 235°C, la température de la filière a été réglée à 230°C. La vitesse de la chaîne était d'environ 30 m/min pour la production du film précurseur
35 multicoche de 60 microns d'épaisseur.

- 34 -

Tous les matériaux polymères fondus ont été fortement dégazés sur chaque extrudeuse, en réglant l'appareil de dégazage à un niveau de vide inférieur à 200 millibars.

5 Tous les composés ont été facilement travaillés sur la chaîne de coulage. Aucun problème d'humidité n'a été rapporté. Ces bonnes conditions de dégazage sur les extrudeuses se sont manifestées par une absence de dépôt sur la filière : aucun amoncellement n'a été observé sur la filière, pas même après 6 heures de fonctionnement 10 continu.

Après étirage dans un rapport d'environ 3:1, le film précurseur de 60 microns à 3 couches atteignait une épaisseur de 20 microns à une vitesse d'enroulement de 90 15 m/min. La vitesse de transmission de la vapeur d'eau était de 3000 g/m²/24 heures (à 38°C avec une humidité relative de 90 %).

Le film microporeux a été coupé le long de la chaîne avant 20 enroulage, puis il a été laminé à chaud selon une de ses faces sur un non-tissé en polypropylène et sur l'autre face, collé à chaud sur un article jetable. La force de collage à chaud entre les deux composants, le film respirable multicoche et le tissu non tissé était 25 excellente, comme l'a montré l'arrachement des fils lors du pelage.

Exemple 3

30 Cet exemple concerne la réalisation d'un film multicoche microporeux à structure symétrique "A", "B", "A" selon l'invention.

Tableau III

Distribution de l'épaisseur	10 %	80 %	10%
Formulation du polymère dans chaque couche	Couche "A"	Couche "B"	Couche "A"
Polymère 1	100% EMA "Lotryl 20 MB08"	50 % LLDPE "Dowlex 2035"	100% EMA "Lotryl 20 MB08"
Polymère 2			
Charge		48% CaCO ₃ "Filmlink 520"	
Additif		2% TiO ₂	

Les conditions du débit de l'extrudeuse représentant la distribution de l'épaisseur des couches en % ont été réglées à 10:80:10.

Ces divers matériaux, mis en œuvre dans la réalisation des diverses couches et présentés dans le tableau III, sont détaillés ci-après :

La vitesse de la chaîne était d'environ 20 m/min pour produire un film précurseur de 100 microns. Le rapport d'étirage était d'environ 4:1, aboutissant à un film de 25 microns à une vitesse d'enroulement de 80 m/min.

Les températures des extrudeuses alimentant la couche "A" ont été réglées approximativement à 220°C dans la zone finale alors que la température dans la dernière zone de l'extrudeuse alimentant la couche "B" a été réglée à 240°C. La température de la filière était inférieure à 230°C.

Le film produit avait une surface très douce au toucher et une vitesse de transmission de la vapeur d'eau d'environ 1500 g/m²/24 heures (à 38°C, avec une humidité relative de 90 %).

L'amoncellement sur la filière a été fortement réduit car même après 12 heures de fonctionnement, aucun signe d'amoncellement sur la filière n'a pu être observé. Aucune 5 présence de CaCO₃ n'a été notée sur le rouleau de refroidissement ou sur tout autre rouleau de la machine.

L'ajout de TiO₂ dans la couche centrale a amélioré 10 l'opacité du film.

10

Exemple 4

Cet exemple concerne la réalisation d'un film multicouche microporeux à structure symétrique "A", "C", "B", "C", "A" 15 selon l'invention.

Tableau IV

Distribution de l'épaisseur	10 %	15 %	50 %	15 %	10%
Formulation du polymère dans chaque couche	Couche "A"	Couche "C"	Couche "B"	Couche "C"	Couche "A"
Polymère 1	100 % EMA "Lotryl 20 MB08"	30 % RAHECO PP "Daplen K-2033"	48 % RAHECO PP "Daplen K-2033"	30 % RAHECO PP "Daplen K-2033"	100% EMA "Lotryl 20 MB08"
Polymère 2		20 % PP co-polymère "Adflex X102S"		20 % PP co-polymère "Adflex X102S"	
Charge		50 % CaCO ₃ "Filmlink 400"	52 % CaCO ₃ "Filmlink 520"	50 % CaCO ₃ "Filmlink 400"	

20 Les divers matériaux, mis en œuvre dans la réalisation des diverses couches et présentés dans le tableau IV, sont détaillés ci-après :

L' "Adflex X102S" de Montell est un copolymère élastomère de polypropylène avec un indice de fluidité de 8,0 g/10 min (MFI norme ASTM D 1238 - 2,16 kg - 230°C) et une densité de 0,890. Il permet la compatibilité entre 5 matières polymères, améliorant ainsi l'adhésion entre la couche "A" et la couche "B" et offre en outre un toucher plus doux.

10 L'extrudeuse alimentant la couche "A" a été réglée à une température de 220°C. Pour l'extrudeuse alimentant les couches "B" et "C", la température de fusion a été réglée à 240°C.

15 Un film précurseur de 80 microns a été produit à une vitesse de 25 m/min. Le film a été étiré approximativement dans un rapport de 4:1, dans le but d'obtenir un film respirable d'approximativement 20 microns d'épaisseur.

20 12 % de matière recyclée en ligne ont été ajoutés à la couche centrale "B". Le matériau recyclé a été préalablement regranulé sur une extrudeuse à dégazage avec un niveau de vide inférieur à 200 millibars.

25 Aucun amoncellement n'a été observé sur la filière, pas même après 12 heures de fonctionnement continu. Aucune présence de CaCO₃ n'a été notée sur les rouleaux.

30 Le film avait une vitesse de transmission de vapeur d'eau de 3200 g/m²/24 heures (à 38°C avec une humidité relative de 90 %).

Revendications

1. Méthode de fabrication d'un film polyoléfinique à structure multicouche, ayant simultanément les propriétés d'être perméable à la vapeur d'eau, et d'être imperméable aux liquides comprenant les étapes de :
 - 10 - l'extrusion simultanément, à partir d'une filière, d'au moins trois couches composées de matériaux polymères thermoplastiques, formant un film précurseur ayant au minimum la structure suivante : "A", "B", "C", ou "A", "B", "A", ou "C", "B", "C", où "A" est une couche de peau, "B" est une couche centrale et "C" est une couche de peau/d'adhésion ;
 - 15 - l'étirage du film précurseur à multicouches coextrudées pour former le film multicouche perméable à la vapeur d'eau mais imperméable aux liquides,
- 20 où :
 - 25 - la couche de peau "A" contient au moins un copolymère polyoléfinique thermoplastique et/ou un polymère polyoléfinique greffé, ayant un module E inférieur à 50 mPa (norme ASTM n° 882 - film de 15 microns par coulée - cast film) une mesure de fluidité par "Melt Flow Index" (MFI norme ASTM D1238 2,16 kg, 190°C pour les polyéthylènes et 230°C pour les polypropylènes), comprise entre 1,5 et 10 g/10 min et une vitesse de transmission de la vapeur d'eau d'au moins 100 g/m²/24h à 38°C et 90 % d'humidité relative ;
 - 30 - la couche centrale "B" contient au moins un homopolymère et/ou un copolymère polyoléfinique

- 39 -

thermoplastique, au moins une charge particulaire et éventuellement un ou plusieurs élastomères ;

5 - la couche de peau/d'adhésion "C" contient au moins un agent liant d'adhésion et/ou un homopolymère et/ou copolymère polyoléfinique thermoplastique et au moins une charge particulaire.

10 2. Méthode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'étape d'extrusion comprend la coextrusion simultanée d'au moins trois couches "A", "B" et "C", dont les épaisseurs de chacune d'entre elles, qui s'expriment en pourcentage de l'épaisseur totale du 15 film multicouche respirable, sont :

20 - d'environ 5 % à environ 30 % d'épaisseur pour la couche "A",
- d'environ 40 % à environ 90 % d'épaisseur pour la couche "B",
- d'environ 5 % à environ 30 % d'épaisseur pour la couche "C".

25 3. Méthode selon les revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que les homopolymères ou copolymères entrant dans la composition de la couche centrale "B" sont choisis dans le groupe comprenant les polyéthylènes homo et/ou copolymères, préférentiellement les polyéthylènes linéaires à basse densité et/ou des 30 polypropylènes homo et/ou copolymères.

35 4. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les polymères d'éthylène homo ou copolymères entrant dans la composition de la couche centrale "B" sont choisis parmi ceux ayant une densité comprise dans l'intervalle 0,915 à 0,965 (norme ASTM 1505), et préférentiellement compris dans l'intervalle de plus basse densité de 0,915 à 0,935.

5. Méthode selon les revendications 3 ou 4, caractérisée en ce que les polyéthylènes linéaires à basse densité sont choisis parmi ceux ayant une densité comprise entre 0,890 et 0,940 et préférentiellement choisis dans le groupe des copolymères d'éthylène et de comonomères alpha oléfiniques en C4 à C10.
10. Méthode selon la revendication 5, caractérisée en ce que les comonomères alpha oléfiniques en C4 à C10 sont choisis dans le groupe comprenant le butène-1, le pentène-1, l'hexène-1, le 4-méthylpentène-1, l'héptène-1, et l'octène-1.
15. 7. Méthode selon les revendications 3 ou 4, caractérisée en ce que les polymères de propylène homo ou copolymères sont choisis dans le groupe constitué par les homopolymères de propylène, les copolymères de propylène avec de l'éthylène, les copolymères de propylène avec des comonomères alpha oléfiniques en C4 à C10.
25. 8. Méthode selon la revendication 7, caractérisée en ce que les copolymères de propylène et d'alpha oléfine en C4 à C10 ont une teneur en alpha oléphine comprise entre 0,1 et 40 % en poids, et de préférence entre 1 à 10 % en poids.
30. 9. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que les polymères et/ou copolymères de la couche centrale "B" sont choisis de telle manière que leur indice de fluidité mesuré par la

5 méthode de "Melt Flow Index" (MFI) est compris entre 0,2 et 15 g/10 min, mesuré selon les références d'une charge de 2,16 kg, d'une température de 190°C pour les polyéthylènes et 230°C pour les polypropylènes avec un orifice standard (norme ASTM D 1238).

- 10 10. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la couche centrale "B" contient au moins une charge particulaire d'origine minérale ou organique, à raison de 30 à 80 % en poids et préférentiellement de 45 à 55 % en poids du cumul de ladite charge particulaire et de la matière polymère.
- 15 11. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que, selon l'invention, les élastomères mis en œuvre dans la couche centrale "B", sont choisis dans le groupe constitué par les caoutchoucs éthylène-propylène (EPR), caoutchoucs 20 modifiés éthylène-propylène-diène (EPDM), styrène-butadiène-styrène (SBS), styrène-éthylène-butadiène-styrène (SEBS), caoutchoucs styrène-butadiène (SBR), styrène-isoprène-styrène (SIS), caoutchoucs butyle (BR), caoutchoucs nitrate-fuel (NBR), caoutchoucs 25 hydrogéno-nitrile-butyle et acétate polyvinyle mis en œuvre seuls ou en mélange, avec du polypolyéthylène et/ou de propylène semi-cristallin.
- 30 12. Méthode selon la revendication 11, caractérisée en ce que la fraction élastomérique est choisie dans le groupe des polypropylènes (homopolymères) avec des blocs amorphes et semi-cristallins, des copolymères de propylène/éthylène ou alpha-oléfine avec des blocs amorphes et semi-cristallins.
- 35 13. Méthode selon l'une et l'autre des revendications 11 et 12, caractérisée en ce que la fraction

- 42 -

élastomérique est partiellement ou complètement réticulée.

14. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 5 13, caractérisée en ce que la couche centrale "B" est utilisée pour recycler les déchets des matériaux multicoques récupérés dans le procédé, avant étirage, après étirage, ou après assemblage du film.

10 15. Méthode selon la revendication 14, caractérisée en ce que la quantité des déchets de matériaux multicoques recyclés dans la couche centrale "B" varie de 0 à 30 % en poids, et préférentiellement de 0 et 15 % en poids, par rapport à ladite couche.

15 16. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la couche de peau "A" microporeuse est formée d'au moins un copolymère polaire à base d'éthylène et/ou de polymère 20 polyoléfinique greffé.

25 17. Méthode selon la revendication 16, caractérisée en ce que le copolymère éthylénique polaire mis en œuvre dans la réalisation de la couche "A" est composé d'éthylène et d'au moins un comonomère à caractère polaire choisi dans le groupe constitué par la famille des esters vinyliques, par la famille des acides et des esters acryliques et méthacryliques.

30 18. Méthode selon l'une ou l'autre des revendications 16 et 17, caractérisée en ce que le copolymère éthylénique polaire comporte au moins un comonomère préférentiellement choisi dans le groupe constitué par l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-propyle, l'acrylate d'isopropyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate t-butyle, l'acrylate d'isobutyle, le

méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de n-propyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate de t-butyle, le méthacrylate d'isobutyle.

5

19. Méthode selon l'une au moins des revendications 16 à 18, caractérisée en ce que les copolymères d'éthylène et d'au moins un comonomère polaire sont formés d'au plus 30 % en poids de comonomère.

10

20. Méthode selon l'une au moins des revendications 16 à 19, caractérisée en ce que les polymères polyoléfiniques sont greffés au moyen d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, d'anhydride maleïc, 15 d'acrylates et méthacrylates d'alkyle dans lesquels l'alkyle est une chaîne hydrocarbonée de C1 à C8.

20

21. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 20, caractérisée en ce que les homopolymères et/ou copolymères polyoléfiniques de la couche de peau/d'adhésion "C" sont choisis dans le groupe qui comprend des polyéthylènes, et de préférence des polyéthylènes linéaires à basse densité et/ou des polypropylènes et/ou des copolymères d'éthylène-propylène et d'éthylène et d'alpha oléfine.

30

22. Méthode selon la revendication 21, caractérisée en ce que les composants polyoléfiniques homopolymères et/ou copolymères de la couche de peau/d'adhésion "C" sont choisis dans le groupe formé par des polyéthylènes linéaires à basse densité, de densité comprise entre 0,880 et 0,940, des copolymères d'éthylène et de comonomères alpha-oléfiniques en C4 à C10, des polyéthylènes de densité comprise entre 0,915 et 0,965, et de préférence entre 0,915 et 0,935, des polypropylènes et des copolymères de propylène et d'éthylène choisis de préférence parmi les copolymères bloc aléatoires.

35

23. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 22, caractérisée en ce que, selon l'invention, l'agent adhésif/liant présent dans la couche de peau/d'adhésion "C" est choisi dans le groupe des copolymères d'éthylène et de comonomères polaires ou non polaires, des copolymères de propylène et de comonomères polaires ou non polaires et/ou des homopolymères ou copolymères, à base d'éthylène ou de propylène greffés.

10

24. Méthode selon la revendication 23, caractérisée en ce que les copolymères polaires sont choisis parmi ceux intervenant dans la couche de peau "A".

15

25. Méthode selon la revendication 23, caractérisée en ce que les copolymères non polaires sont choisis dans le groupe constitué par des élastomères entrant dans la composition de la couche centrale "B".

20

26. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 25, caractérisée en ce que l'agent adhésif/liant de la couche de peau/d'adhésion "C" entre dans la composition de ladite couche à raison de 2 à 20 % et de préférence de 5 à 15 % en poids.

25

27. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 26, caractérisée en ce que la couche de peau "C" comprend de 30 à 80 % en poids et de préférence de 45 à 55 % en poids de charges particulières.

30

28. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 27, caractérisée en ce que les charges particulières mises en œuvre dans les couches centrale "B" et de peau/d'adhésion "C" sont d'origine inorganique et organique choisies dans le groupe constitué par les poudres de polyéthylènes, polyamides, polyesters, polyuréthanes de haute densité et de poids moléculaire

35

- 45 -

élevé, le carbonate de baryum ; le carbonate de calcium ; le carbonate de magnésium ; le sulfate de magnésium ; le sulfate de baryum ; le sulfate de calcium, l'hydroxyde d'aluminium ; l'hydroxyde de magnésium, l'oxyde de calcium ; l'oxyde de magnésium ; l'oxyde de titane ; le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc, l'argile, le kaolin, le talc, la silice, la terre à diatomées, les poudres de verre, de mica, d'aluminium et les zéolites, et préférentiellement le carbonate de calcium, le sulfate de baryum, la silice, l'alumine, le kaolin et le talc.

- 10 29. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 28 caractérisée en ce que les charges particulières mises en œuvre dans les couches centrale "B" et de peau/d'adhésion "C" ont un diamètre moyen, pour la couche centrale "B" choisi entre 0,5 et 5 microns, et de préférence entre 0,8 et 2,2 microns et pour la couche de peau/d'adhésion "C" choisi entre 0,2 et 3 microns, et de préférence entre 0,8 et 1,5 microns.
- 15 30. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 29 caractérisée en ce que le film précurseur multicoche est obtenu par coextrusion à travers une filière plate d'un film coulé (cast film), à une température comprise entre 200°C et 250°C, suivi d'un refroidissement, par l'intermédiaire d'un rouleau approprié, à une température comprise entre 15°C et 60°C.
- 20 30 31. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 29 caractérisée en ce que le film précurseur multicoche est obtenu par coextrusion à travers une filière annulaire d'un film soufflé (blown cast) à une température comprise entre 150°C et 240°C, suivi d'un refroidissement dans une chaîne réglée entre 10 et 80 cm de la surface de la filière et un rapport de soufflage compris entre 1,5 et 4,0.

- 46 -

32. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 31 caractérisée en ce que les matériaux polymères, les charges et les composés intervenant dans la fabrication des diverses couches du film précurseur multicoche sont soumises à un séchage préalable à l'extrusion.

5

33. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 32 caractérisée en ce que les matières volatiles, l'humidité et l'air inclus dans les matériaux intervenant dans la fabrication des diverses couches du film précurseur multicoche sont éliminés par dégazage au cours de l'extrusion.

10

15 34. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 33 caractérisée en ce que le film précurseur multicoche est étiré selon le sens de la machine, en une ou plusieurs étapes, à une température comprise entre 20°C et 95°C et un rapport d'étirage (mesuré entre l'entrée et la sortie de la zone d'étirage) compris entre 1:1,5 et 1:6 pour que le film multicoche ait une épaisseur d'au plus 40 microns et préférentiellement d'au plus 25 microns.

20

25 35. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 34 caractérisée en ce que le film multicoche microporeux sortant de l'étirage est soumis à une étape de gaufrage, à une température comprise entre 35°C et 100°C.

30

35 36. Méthode selon l'une au moins des revendications 1 à 35 caractérisée en ce que le film multicoche microporeux sortant de l'étirage est soumis à une étape de stabilisation thermique, à une température comprise entre 30°C et 120°C.

37. Film multicoche microporeux respirable obtenu par la mise en œuvre de la méthode selon l'une au moins des

- 47 -

revendications 1 à 36 caractérisé en ce que son épaisseur est inférieure à 40 microns et de préférence inférieure à 25 microns.

5 38. Film multicouche microporeux respirable selon la revendication 37 caractérisé en ce qu'il détient une vitesse de transmission de la vapeur d'eau d'au moins 500 g/m²/24 heures (à 38°C, 90 % d'humidité relative) et de préférence entre 2000 et 5000 g/m²/24 heures (à 38°C, 90 % d'humidité relative), sans perdre son imperméabilité aux liquides.

10 39. Film multicouche microporeux respirable selon la revendication 37 caractérisé en ce qu'il est assemblé par laminage avec un tissu non tissé.

15 40. Utilisation du film multicouche microporeux respirable selon l'une des revendications 37 à 39 en tant que film arrière d'une couche pour enfants, adultes incontinents et d'articles jetables d'hygiène ou bien, 20 après assemblage avec un non tissé par laminage en tant que produit laminé d'une couche pour enfants, adultes incontinents et d'articles jetables d'hygiène.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 00/03729A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B32B27/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 164 258 A (SHIDA MITSUZO ET AL) 17 November 1992 (1992-11-17) cited in the application claims 1,10-20,27 column 5, line 40 -column 6, line 2 examples 1,2 -----	1-40
A	US 4 728 478 A (SACKS WILLIAM ET AL) 1 March 1988 (1988-03-01) claims 7,8,11-23 column 7, line 62 -column 8, line 37 examples 1-3,25 -----	1-40

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

- *& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 March 2001

Date of mailing of the international search report

04/04/2001

Name and mailing address of the ISA
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l Application No
PCT/FR 00/03729

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5164258 A	17-11-1992	NONE		
US 4728478 A	01-03-1988	US 4528235 A		09-07-1985
		US 4618528 A		21-10-1986

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dr Internationale No
PCT/FR 00/03729

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 B32B27/32

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B32B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 164 258 A (SHIDA MITSUZO ET AL) 17 novembre 1992 (1992-11-17) cité dans la demande revendications 1,10-20,27 colonne 5, ligne 40 -colonne 6, ligne 2 exemples 1,2 ----	1-40
A	US 4 728 478 A (SACKS WILLIAM ET AL) 1 mars 1988 (1988-03-01) revendications 7,8,11-23 colonne 7, ligne 62 -colonne 8, ligne 37 exemples 1-3,25 -----	1-40

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 mars 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/04/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Girard, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D₁ international No
PCT/FR 00/03729

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5164258 A	17-11-1992	AUCUN		
US 4728478 A	01-03-1988	US 4528235 A	US 4618528 A	09-07-1985 21-10-1986